

**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that on **June 7, 2004** this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

37 CFR 1.8(a)

☒ with sufficient postage as first class mail

37 CFR 1.10

☐ as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label No. _____**Gayle Vinson**

(Type or print name of person mailing paper)

(Signature of person mailing paper)

PATENT**Attorney Docket No. 0179.0045****Serial No. 10/785,261****Filed: February 23, 2004****Title: FIBROUS REINFORCEMENT
SUITABLE AS A FIREPROOFING
AGENT****Applicant: Christou****Group Art Unit No. 1771****Examiner: n/a****IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

MAIL STOP MISSING PARTS
Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Applicant submits herewith a certified copy of the priority document for the above-identified application. The particulars of this priority document are as follows:

Application No.: **0302327**Country: **France**Filing Date: **February 26, 2003**

Respectfully submitted,

Dated: June 7, 2004

David J. Oldenkamp, Reg. 29,421
SHAPIRO & DUPONT LLP
233 Wilshire Boulevard, Suite 700
Santa Monica, California 90401
(310) 319-5411 (Telephone)
(310) 319-5401 (Facsimile)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



03 02322
(1)

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **09 MARS 2004**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M+leuc', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES ÉCARTS DATE 26 FEV 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 26 FEV. 2003 0302327		Réservé à l'INPI 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet BEAU DE LOMENIE 51, Avenue Jean Jaurès B.P. 7073 69301 LYON CEDEX 07	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 70995c19LSA/VF			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) RENFORT FIBREUX UTILE COMME AGENT IGNIFUGEANT, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		HEXCEL FABRICS	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		4 1 0 2 8 7 3 7 9	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	3, Avenue Condorcet	
	Code postal et ville	69 100 VILLEURBANNE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES ÉCRITS DATE 26 FEV 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0302327 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 @ W / 010801
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			
6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom		LE CACHEUX	
Prénom		Samuel	
Cabinet ou Société		Cabinet BEAU DE LOMENIE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	51, Avenue Jean Jaurès B.P. 7073	
	Code postal et ville	69 000 LYON CEDEX 07	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 72 76 85 30	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 78 69 86 82	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		contact@cabinetbeaudelomenie.fr	
7 INVENTEUR (S)			
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG [] [] [] [] []	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Samuel LE CACHEUX Conseil en P.I. - N° 00-0405		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI A. CHAPELAIN	

RENFORT FIBREUX UTILE COMME AGENT IGNIFUGEANT, SON PROCÉDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION

La présente invention concerne un renfort fibreux utile comme agent ignifugeant, son procédé de fabrication et son utilisation.

5 L'invention trouve notamment application dans le domaine des pièces composites utilisées dans l'industrie automobile, aéronautique ou navale.

De telles pièces composites peuvent être fabriquées par un procédé dit "direct" ou par un procédé dit "indirect". Un procédé direct est défini par le fait que un ou plusieurs renforts fibreux sont mis en œuvre à l'état "sec" (c'est à dire sans la matrice
10 finale), la résine ou matrice, de type thermoplastique, thermodurcissable ou un mélange des deux, étant mise en œuvre séparément, par exemple par injection dans le moule contenant les renforts fibreux (procédé "RTM", de l'anglais Resin Transfer Molding), par infusion (dans un moule, au travers de l'épaisseur des renforts fibreux : procédé "LRI", de l'anglais Liquid Resin Infusion ou procédé "RFI", de
15 l'anglais Resin Film Infusion), ou bien encore par enduction/imprégnation manuelle au rouleau ou au pinceau, sur chacune des couches unitaires de renfort fibreux, appliquées de manière successive sur la forme. Un procédé indirect est défini par le fait que les fibres et la résine sont au préalable associées avant d'être mises en œuvre.

Pour les procédés RTM, LRI ou RFI, il faut en général tout d'abord fabriquer
20 un préformé fibreux de la forme de l'article fini désiré puis imprégner ce préformé d'une résine thermoplastique ou thermodurcissable. La résine est injectée ou infusée par aspiration puis thermocompressage pour entraîner son durcissement après polymérisation.

Les pièces composites utilisées dans l'industrie automobile, aéronautique ou
25 navale, sont en particulier soumises à des exigences très strictes en ce qui concerne leur caractère ininflammable.

Il existe différentes façons de rendre un matériau composite résistant à la flamme. Les solutions sont relativement bien connues de l'homme de l'art pour ce qui concerne les matériaux composites obtenus par un procédé indirect. Dans les
30 applications de matériaux composites pour hautes performances, les matériaux fibreux imprégnés d'une résine, appelés couramment "préimprégnés" ou "prepregs",

sont les matériaux intermédiaires les plus utilisés. Par exemple, le brevet US 5,714,419 décrit un "prepreg", comprenant une résine thermodurcissable modifiée contenant un retardateur de flamme, et un substrat en papier carbone imprégné avec ladite résine, ledit substrat contenant des fibres de carbone en polyacrylonitrile et un
5 liant alcoolique. Le retardateur de flamme peut être un composé halogéné, un composé d'antimoine, ou un phosphate organique.

Dans le cas des "prepregs", la résine qui est imprégnée sur le renfort fibreux peut à loisir être modifiée par des agents ignifugeants de tous types et en particulier ceux qui ne seraient pas solubilisés ou bien ceux qui augmenteraient la viscosité de la
10 résine de manière significative.

Dans les cas des résines destinées aux procédés directs (RTM, RFI, LRI...) il n'est pas possible d'utiliser des modificateurs solides dispersés dans ladite résine car ceux-ci seraient retenus (filtrés) par le renfort fibreux et il en résulterait un matériau composite de composition non homogène. Il n'est pas non plus possible d'utiliser des
15 modificateurs qui auraient pour effet d'augmenter la viscosité de la résine injectée ou infusée, sous peine de modifier de façon trop importante et négative les paramètres du procédé de fabrication. Il faut donc tenir compte de ces impératifs pour formuler des résines pour les procédés directs, et ceci conduit le plus souvent à des résines modifiées qui présentent des défauts de performance, des défauts de mise en œuvre
20 ou bien encore des défauts de composition vis à vis de réglementations n'autorisant pas les ignifugeants halogénés par exemple. C'est pourquoi certains ont proposé de modifier le matériau composite par un traitement ultérieur.

Le brevet US 5,389,435 propose par exemple un matériau composite à base de fibres de carbone et de résine époxyde sur la surface duquel on stratifie un canevas
25 en verre revêtu d'une composition comprenant une charge inorganique de type silicate et une résine époxyde pouvant être identique à celle du matériau composite. Une telle solution s'avère coûteuse car l'obtention de la caractéristique finale de résistance au feu n'est pas obtenue directement, elle est de plus non satisfaisante car la pièce est alourdie par la stratification sans gain de performances mécaniques.

30 Il faut aussi souligner que les matériaux décrits dans les deux brevets sus-mentionnés nécessitent, pour leur obtention, d'utiliser des solvants nocifs pour la santé et pour l'environnement de type méthyléthylcétone.

Un problème que se propose de résoudre la présente invention est de fournir un renfort fibreux permettant d'obtenir, par un procédé direct, des matériaux composites ignifugés, de performances équivalentes à celle des matériaux composites obtenus à partir de "prepregs".

- 5 Un autre problème que se propose de résoudre la présente invention est de fournir un renfort fibreux de production aisée et ne nécessitant pas l'utilisation de solvants organiques nocifs pour la santé ou l'environnement.

10 Un autre problème que se propose de résoudre l'invention est de fournir un renfort fibreux qui permette d'obtenir par un procédé direct, des matériaux composites ignifugés exempts d'halogènes.

15 Un autre problème que se propose de résoudre l'invention est de fournir un renfort fibreux qui permette d'obtenir par procédé direct, des matériaux composites ignifugés présentant des propriétés mécaniques identiques à celles de matériaux non ignifugés.

20 Il a maintenant été découvert, et c'est le fondement de l'invention, qu'en traitant un support fibreux avec au moins une résine thermodurcissable et/ou une résine thermoplastique et au moins un composé inorganique du phosphore, on obtient un renfort fibreux permettant de fabriquer des matériaux composites ignifugés et qui conservent leurs propriétés mécaniques.

25 Ainsi, selon un premier aspect, l'invention concerne un renfort fibreux, notamment pour la réalisation de pièces composites, comprenant un support fibreux traité à cœur ou, de préférence, recouvert au moins partiellement sur l'une de ses faces, par une composition contenant :

30 i) un ou plusieurs prépolymères thermodurcissables dont la température de ramollissement est inférieure ou égale à 150°C, de préférence comprise dans la gamme allant de 50 à 100°C, et/ou

un ou plusieurs polymères thermoplastiques dont la température de transition vitreuse est inférieure à 300°C, de préférence comprise dans la gamme allant de 50 à 200°C, et

35 ii) un ou plusieurs composés inorganiques du phosphore,

le taux de traitement du support fibreux par le(s) composé(s) inorganique(s) du phosphore étant compris dans la gamme allant de 2 à 20% en poids, de préférence

dans la gamme allant de 4 à 12% en poids, et de préférence encore dans la gamme allant de 6 à 10% en poids.

Le renfort fibreux selon l'invention comporte un support fibreux. Le support fibreux est constitué de fibres de renfort, telles que des fibres de verre, carbone, céramique, éventuellement en mélange. Un tel support peut se présenter sous la forme d'un tissu ou encore d'un non tissé, les fibres pouvant être orientées de façon mono, bi ou pluridirectionnelle. De manière avantageuse, le support fibreux possède une masse surfacique comprise dans la gamme allant de 80 à 4 000 g/m², de préférence dans la gamme allant de 100 à 2 500 g/m², et de préférence encore dans la gamme allant de 150 à 400 g/m².

Le support fibreux est traité par une composition comprenant un ou plusieurs prépolymères thermodurcissables et/ou un ou plusieurs polymères thermoplastiques, et un ou plusieurs composés inorganiques du phosphore. La composition peut être appliquée de manière à obtenir un traitement à cœur ou bien, préférentiellement, à recouvrir au moins partiellement au moins l'une des faces du support fibreux, par exemple une seule des grandes faces du support ou encore les deux faces. Ladite composition contient avantageusement :

- de 20 à 60 % en poids de prépolymère(s) thermodurcissable(s) et/ou de polymère(s) thermoplastique(s) ; et
- de 80 à 40 % en poids de composé(s) inorganique(s) du phosphore.

Le ou les prépolymères thermodurcissables sont choisis pour être compatibles avec la matrice de résine mise ultérieurement en oeuvre lors de la fabrication des pièces composites. Différents prépolymères thermodurcissables peuvent être mis en oeuvre, par exemple ceux classiquement utilisés dans les opérations de moulage. On pourra utiliser, de manière avantageuse mais non limitative, les résines bismaléimides (BMI), les résines cyanates, les résines époxydes et les mélanges de ces résines, ou un système hydride de résines combinant, par exemple, des comonomères d'estercyanate et de bismaléimide, des comonomères d'estercyanate et d'époxyde et des comonomères d'époxyde et de bismaléimide, éventuellement associés à un durcisseur et/ou un catalyseur ou à un mélange de durcisseurs et/ou de catalyseurs adaptés. Parmi ces résines, les résines époxydes sont particulièrement préférées.

Les agents durcisseurs ou catalyseurs peuvent être présents sous forme discrète pulvérulente ou bien en combinaison intime avec le(s) prépolymère(s) thermodurcissable(s).

Les résines bismaléimides sont des résines thermopolymérisables dont les groupes fonctionnels réactifs sont de type maléimido. Selon l'invention, on entend par bismaléimides, les maléimides mono-, bis-, tris-, tetrakis-, ou de fonctionnalité supérieure, seules ou en mélange, les bismaléimides étant préférées. Les résines bismaléimides sont le plus généralement obtenues par réaction de l'anhydride maléique ou d'un anhydride maléique substitué tel que l'anhydride méthylmaléique, avec une di- ou polyamine aromatique ou aliphatique. A cet effet, on pourra se référer aux brevets US 3,018,290, US 3,018,292, US 3,627,780, US 3,770,691, et US 3,839,358.

On peut également mettre en œuvre les résines nadicimides correspondantes, préparées de manière analogue, en faisant réagir une di- ou polyamine, non pas avec de l'anhydride maléique mais avec le produit issu d'une réaction de Diels-Alder effectuée entre l'anhydride maléique ou un anhydride maléique substitué et un diène tel que le cyclopentadiène. Aussi, au sens de l'invention, le terme bismaléimide peut inclure les prépolymères de type nadicimides.

Les di- ou polyamides mis en œuvre, sont de préférence des diamines aliphatiques ou aromatiques. Les diamines aliphatiques peuvent être linéaires, ramifiées, cycliques, ou encore contenir des hétéroatomes. Les diamines aliphatiques particulièrement préférées sont l'hexanediamine, l'octanediamine, la décanediamine, la dodécanediamine, et la triméthylhexanediamine.

Les diamines aromatiques, peuvent contenir un ou plusieurs noyaux aromatiques et peuvent également contenir des liaisons fusionnées. Les diamines aromatiques préférées sont les phénylènediamines, les toluènediamines, les différentes méthylènedianilines, et particulièrement la 4,4'-méthylènedianiline ; les naphthalènediamines ; les différents oligomères polyarylènes présentant un groupe amino-terminal et correspondant à la formule :

$$\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}[\text{X}-\text{Ar}]_n\text{NH}_2$$
, dans laquelle chaque Ar représente indépendamment un radical arylène mono- ou poly-noyau, chaque X représente indépendamment -O-, -S-, -CO₂-, -SO₂-, -O-CO-, (C₁-C₁₀)alkyle, (C₁-C₁₀)alkyle halogéné, (C₂-C₁₀)alcoxy,

aryloxy, polyoxyalkylène ou polyoxyarylène, et n représente un entier de 1 à 10 ; et les di- et polysiloxanes comportant un aminoalkyle primaire terminal.

De façon avantageuse, on pourra utiliser un mélange eutectique de résines bismaléimides qui présente généralement un point de fusion bien inférieur aux
5 bismaléimides individuelles contenues dans ledit mélange. De tels mélanges eutectiques sont disponibles dans le commerce, mais on pourra également se référer aux brevets US 4,413,107 et US 4,377,657.

Les résines cyanates sont des résines thermopolymérisables dont la réactivité provient de la présence de groupes cyanates, ou -OCN. Ces résines sont
10 généralement obtenues par réaction d'un composé phénolique di- ou polyfonctionnel avec un halogénure de cyanogène tel que ClCN ou BrCN. Ces types de réaction sont bien connus de l'homme de l'art. Les produits issus de cette réaction sont des di- ou polycyanates esters de phénols.

Les prépolymères d'esters de cyanates peuvent être préparés par traitement
15 thermique des monomères à fonctionnalité cyanate avec ou sans catalyseur. Le degré de polymérisation peut être suivi grâce à la mesure de la viscosité. Les catalyseurs peuvent être utilisés pour favoriser la polymérisation. De tels prépolymères et catalyseurs sont bien connus de l'homme de l'art.

De nombreuses résines cyanates sont disponibles dans le commerce ou peuvent
20 être préparées à partir de mono-, di-, ou polyphénols, incluant les composés aromatiques fusionnés. Les phénols peuvent être substitués par une grande variété de substituants organiques, tels que par exemple un atome d'halogène, un groupe nitro, phénoxy, acyloxy, acyle, cyano, alkyle, aryle, alkaryle, cycloalkyle. Les groupes alkyles peuvent être halogénés, les substituants de type méthyle ou trifluorométhyle
25 étant particulièrement préférés. Les groupes phénols préférés sont les diphénols mononucléaires tels que l'hydroquinone et le résorcinol, les différents bisphénols, tel que le bisphénol A, bisphénol F, ou bisphénol S et les différents dihydroxynaphtalènes et les oligomères du phénol et du crésol dérivés du novolaque.

On pourra également utiliser des phénols tels que les oligomères phénoliques
30 substitués par un dicyclopentadiène obtenus par addition de Friedel et Crafts de dicyclopentadiènes sur un phénol éventuellement substitué, comme décrit notamment dans le brevet US 3,536,734.

On pourra également utiliser des résines époxydes seules ou en tant que comonomères dans les systèmes de résines cyanates ou bismaléimides ci-dessus mentionnés. Les résines époxydes sont des résines thermodurcissables contenant un groupe oxirane, ou époxy en tant que groupe fonctionnel. Le groupe oxirane peut être
5 obtenu selon différents procédés, par exemple par réaction d'un composé insaturé avec un peroxygène tel que l'acide peracétique ou par réaction d'une épichlorhydrine avec un composé présentant un hydrogène réactif, suivi par une déshydrohalogénéation. Là encore, ces méthodes de synthèse sont bien connues de l'homme de l'art et on pourra par exemple se référer au « Handbook of Epoxy
10 Resins, Lee and Neville, Eds., McGrawHill, 1967, in chapters 1 and 2 ». Bien entendu, on utilisera pratiquement les résines disponibles dans le commerce et en particulier les résines époxy dérivées de l'épichlorhydrine.

Des exemples de telles résines sont les di- et polyglycidyles dérivés des bisphénols, tels que le bisphénol A, bisphénol F et bisphénol S ; les
15 dihydroxynaphtalènes, par exemple 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,5-, 2,6- et 2,7-dihydroxynaphtalènes ; 9,9-bis[hydroxyphényl]fluorène ; les phénols et crésols substitués par du dicyclopentadiène comme décrit dans le brevet US 3,536,734 ; les aminophénols, en particulier le 4-aminophénol ; les amines telles que la 4,4', 1,4'- et 3,3'-méthylènedianiline et les dérivés correspondants dans lesquels le groupe
20 méthylène est remplacé par un (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué, -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -O-CO-O-, -SO₂-, ou un groupe aryle ; et les oligomères polyarylène présentant des fonctions amino et/ou hydroxy terminales, et présentant des ponts -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -O-CO-O-, -SO₂-, et/ou des groupes alkyle inférieurs intercalés entre les groupes aryle mono- ou polynucléaires comme décrits dans le brevet
25 US 4,175,175.

Les novolaques de type crésol ou phénol sont également des résines époxy appropriées pour la réalisation d'une composition pulvérulente au sens de l'invention. Les novolaques sont préparés par condensation du phénol ou du crésol avec le formaldéhyde, et présente le plus fréquemment plus de deux groupes hydroxy
30 par molécule. Les dérivés glycidyles du novolaque se présentant sous la forme solide pourront être également utilisés.

A titre d'exemple de polymères thermoplastiques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention, on pourra citer les polyimides, polyétherimides (PEI), polyéthersulfones (PES), polysulfones, polyéthercétones, polyétheréthercétone (PEEK), polyamides, polyamideimides, et leurs analogues. La liste des élastomères
5 susceptibles d'être utilisés dans la présente invention inclut les polymères de vinyl addition et notamment les homopolymères ou copolymères diène caoutchouc, dérivés de la conjugaison de diènes de 4 à 8 atomes de carbone tels que le butadiène, l'isoprène, le propylène, ou le chloroprène. La liste donnée n'est nullement limitative et inclue les copolymères de tels diènes avec un ou plusieurs monomères du type
10 styrène, acrylonitrile, méthacrylonitrile, acide acrylique, acide méthacrylique, ou méthacrylate de méthyle. Les polymères butadiène-acrylonitrile et butadiène-acrylonitrile fonctionnalisés avec un groupe carboxylique sont particulièrement préférés. Des fluoroélastomères et polysiloxanes élastomères adaptés à la présente invention sont également décrits respectivement dans Polym. Int., 26(2), 69-73, 1991
15 et dans J Appl. Polym. Sci., 54(1), 83-90, 1994.

Le ou les composés inorganiques du phosphore utilisés dans la composition sus-mentionnée sont choisis pour être non solubles dans la matrice de résine mise en œuvre ultérieurement lors de la fabrication du matériau composite. Il est important que ce(s) composé(s) ne soi(en)t pas halogéné(s). A titre d'exemple, on peut citer les
20 polyphosphates d'ammonium ou le phosphore rouge, ce dernier composé étant particulièrement préféré.

Le taux de traitement du support fibreux par le(s) composé(s) inorganique(s) du phosphore est compris dans la gamme allant de 2 à 20 % en poids, de préférence dans la gamme allant de 4 à 12 % en poids, et de préférence encore dans la gamme
25 allant de 6 à 10 % en poids. Avantagusement le taux de composé(s) inorganique(s) du phosphore dans le support fibreux est tel que le taux de ce(s) composé(s) dans la matrice du composite final soit compris entre 2 et 10% en poids.

Par "taux de traitement du support fibreux" on entend le rapport du poids du (des) composé(s) inorganique(s) du phosphore sur la somme des poids du support
30 fibreux et dudit (desdits) composé(s).

Par "taux de composé(s) inorganique(s) du phosphore dans la matrice finale" on entend le rapport du poids du (des) composé(s) inorganique(s) du phosphore sur la somme des poids de la matrice ou résine organique et dudit (desdits) composé(s).

5 Le ou les composés inorganiques du phosphore sont présents au moins sur une partie de la surface du support fibreux, sous forme de particules ou de zones discrètes.

La composition appliquée sur le support fibreux peut également comprendre un liant dont le rôle est d'aider à fixer les particules de composé(s) inorganique(s) du phosphore sur ou dans le support fibreux. Le liant est choisi de préférence parmi les
10 résines bismaléimides, les résines cyanates, les résines époxydes et leurs mélanges, lesdites résines étant telles que définies précédemment pour le(s) prépolymère(s) thermodurcissable(s).

Avantageusement, le taux de traitement du support fibreux par le liant est compris dans la gamme allant de 0 à 10 % en poids, de préférence dans la gamme
15 allant de 1 à 3% en poids.

Lorsqu'il est présent au moins sur une partie de la surface du support fibreux, le liant est sous la forme d'un film ou bien sous la forme de particules ou de zones discrètes.

La composition peut également contenir jusqu'à 10 % en poids d'un ou
20 plusieurs additifs. Sans que la liste soit exhaustive, ces additifs peuvent être sélectionnés parmi les particules thermiquement conductives, les particules électriquement conductives, les colorants, les catalyseurs, les agents de cuisson, les agents de couplage.

Selon un second aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un
25 renfort fibreux comportant un support fibreux, comprenant les étapes suivantes :

a) préparer un mélange contenant

- 20 à 60 % en poids d'un ou plusieurs prépolymères thermodurcissables dont la température de ramollissement est inférieure ou égale à 150° C, de préférence comprise dans la gamme allant de 50 à 100° C, et/ou d'un
30 ou plusieurs polymères thermoplastiques dont la température de transition vitreuse est inférieure à 300°C, de préférence comprise dans la gamme allant de 50°C à 200°C, et

- 80 à 40% en poids d'un ou plusieurs composés inorganiques du phosphore, et

b) traiter à cœur ou recouvrir au moins partiellement le support fibreux avec le mélange ainsi obtenu.

5 Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le(s) prépolymère(s) thermodurcissable(s), le(s) polymère(s) thermoplastique(s) ou leur mélange ("polymère"), et le ou les composés inorganiques du phosphore ("composé"), se présentent sous forme pulvérulente.

10 Dans ce cas, il est préférable d'utiliser ces constituants dans un rapport pondéral polymère/composé compris dans la gamme allant de 60:40 à 20:80, préférentiellement dans la gamme allant de 60:40 à 40:60. Il est également préférable de mélanger les constituants sous atmosphère inerte.

15 Le dépôt du mélange pulvérulent peut être effectué selon toute technique classique, par exemple, en plongeant le support fibreux dans un bac de poudre puis en le soumettant à des vibrations en sortie, ou bien par pulvérisation au pistolet ou encore selon d'autres techniques classiques utilisant des cylindres applicateurs. Le(s) constituant(s) organique(s) de la poudre est (sont) ensuite fondu(s) partiellement ou totalement par toute technique appropriée telle que le chauffage par rayonnement Infra-Rouge, pour être maintenue sur le support fibreux.

20 Selon un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, on mélange dans un premier temps le(s) prépolymère(s) thermodurcissable(s), le(s) polymère(s) thermoplastique(s) ou leur mélange, en émulsion ou dispersion aqueuse, avec le(s) composé(s) inorganique(s) du phosphore en dispersion aqueuse, dans un rapport pondéral de matière active (appelée encore matière sèche) polymère/composé
25 compris dans la gamme allant de 60:40 à 20:80, préférentiellement dans la gamme allant de 35:65 à 20:80.

On immerge ensuite le support fibreux dans le mélange obtenu puis, après exprimage pour contrôler et réguler l'emport de liquide dans le support fibreux, on le sèche par toute technique appropriée, telle que le soufflage d'air chaud. On peut
30 également envisager de déposer le mélange liquide par d'autres méthodes telles que la projection, le léchage sur rouleau ou bien encore, sans être exhaustif, par une technique dite d'enduction, à la racle ou au cylindre rotatif.

De manière particulièrement avantageuse, on pourra traiter ensuite le support fibreux séché par une technique de poudrage classique au moyen d'un liant tel que défini précédemment, sous forme de poudre (qui sera fondue pour adhérer au support fibreux), appliqué sur au moins une des faces du support fibreux traité et séché. Il est
5 notamment possible de se référer aux techniques de poudrage décrites dans les demandes de brevet WO 90/04507 et WO 98/50211. Le liant ainsi déposé aura comme rôle celui de permettre la réalisation de préformes à partir d'empilements de plusieurs supports fibreux.

Le renfort fibreux selon l'invention peut être assemblé et mis en forme à l'état
10 sec, préalablement à son introduction dans un moule, avec réalisation de préformes semi-rigides, aisément manipulables, pouvant se découper rapidement, par exemple sous forme d'empilement et s'adaptant bien à des procédés automatiques.

Ainsi, selon un troisième aspect, l'invention concerne un empilement de renforts fibreux tels que définis ci-dessus.

15 Les empilements de différents renforts fibreux selon l'invention sont réalisés par assemblage selon les techniques bien connues, à des températures généralement inférieures à 100°C et sous pression réduite, notamment de 50 à 100 kPa. Bien entendu, le renfort fibreux et les empilements selon l'invention peuvent être préformés à une température inférieure à 100° C et sous pression réduite notamment
20 comprise entre 50 et 100 KPa, suivant la forme désirée correspondant à la pièce composite à fabriquer. Ces conditions sont, bien entendu, fonction des différents constituants de la composition appliquée sur le support fibreux. En particulier, des températures plus élevées pourront être utilisées dans le cas où le(s) prépolymère(s) thermodurcissable(s) est (sont) combiné(s) à un durcisseur et que l'on souhaite
25 obtenir la réticulation ou bien dans le cas où la composition contient au moins un polymère thermoplastique que l'on désire fondre.

Par ailleurs, ces différents produits sont parfaitement adaptés pour la réalisation de pièces composites, en particulier de pièces composites moulées. De telles pièces composites, qui constituent un quatrième aspect de l'invention, sont obtenues en
30 associant un renfort fibreux ou un empilement selon l'invention, à une matrice de résine compatible avec la composition de prépolymère(s) thermodurcissable(s) et/ou de polymère(s) thermoplastique(s), et de composé(s) inorganique(s) du phosphore.

De manière avantageuse, cette matrice de résine sera de nature identique à celle de la résine utilisée dans la composition.

Pour obtenir ces pièces composites, on peut mettre en œuvre un procédé direct, comme le procédé RTM, RFI ou LRI.

5 Une particularité de l'invention est que, malgré l'objectif initial de proposer un renfort fibreux pour utilisation dans des procédés directs, il est également possible d'obtenir des pièces composites par un procédé indirect dans lequel le renfort fibreux ou l'empilement de renforts fibreux selon l'invention, est imprégné par les techniques bien connue de l'homme de l'art en vue de la fabrication de préimprégné ou
10 "prepreg".

Les pièces composites selon l'invention ont avantageusement un taux de fibres en volume compris dans la gamme allant de 50 à 60%.

Par ailleurs, la solution proposée par l'invention, autorise, lors de la conception des pièces composites, un écoulement de la résine dans le renfort fibreux. De plus,
15 les propriétés mécaniques des pièces composites fabriquées sont particulièrement satisfaisantes ; en outre, les pièces composites fabriquées présentent d'excellentes propriétés de résistance au feu.

L'invention concerne donc, selon un cinquième aspect, l'utilisation d'un renfort fibreux ou d'un empilement de renforts fibreux selon l'invention, comme agent
20 ignifugeant pour la fabrication de pièces composites.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple n°1 : Préparation d'un renfort fibreux à base de résine époxyde et de phosphore rouge

25 Une dispersion aqueuse de phosphore rouge à 50% d'extrait sec et 45% de taux de phosphore (réf. Exolit® RP 622, commercialisée par la Société Clariant) est mélangé à température ambiante avec une émulsion aqueuse de résine époxyde (réf. Prox E032-38E, commercialisée par la Société Synthron) à 55% d'extrait sec. Un agent épaississant (réf. Texipol® 5028, commercialisé par la Société Scott-Bader) est
30 également ajouté pour limiter la vitesse du phénomène de sédimentation. De l'eau désionisée est également utilisée pour régler la teneur en matière active de l'ensemble de la composition :

Exolit® RP622	20,10
Prox E032-38	4,27
Texipol® 5028	1,20
Eau	74,43

- 5 On immerge ensuite un tissu carbone constitué d'une armure satin de 5 de 370 g/m² (réf. G0926, commercialisé par la Société Hexcel Fabrics) dans le mélange obtenu ci-dessus de telle sorte à obtenir un taux de traitement du tissu de l'ordre de 6 à 7% en poids.

- 10 Le tissu imprégné et séché est ensuite poudré sur ses deux faces avec une résine époxyde (réf. HP03, commercialisée par la Société Hexcel Fabrics) de granulométrie moyenne voisine de 35 µm, selon la technique standard de poudrage, avec des paramètres de température de fusion et de vitesse également standards, de manière à obtenir un taux de traitement de poudre de $5 \pm 0,5\%$.

15 **Exemple n°2 : Préparation d'un renfort fibreux à base de résine époxyde et de phosphore rouge**

- 20 Une poudre de résine époxyde (réf. HP03, commercialisée par la Société Hexcel Fabrics) de granulométrie moyenne voisine de 35 µm est mélangée à température ambiante et sous atmosphère inerte au moyen d'un mélangeur à poudres Forberg F60, dans la proportion 1/1, avec une poudre de phosphore rouge (réf. Exolit® RP605, commercialisée par la Société Clariant). Un tissu carbone constitué d'une armure satin de 5 de 370 g/m² (réf. G0926, commercialisé par la Société Hexcel Fabrics) est poudré sur ses deux faces par le mélange de poudres obtenu ci-dessus, selon la technique standard de production, avec des paramètres de
- 25 températures et de vitesse également standards, de façon à obtenir un taux de traitement du tissu de l'ordre de 10 à 12 % en poids.

Exemple n°3 (comparatif) : Préparation d'un renfort fibreux non ignifugé, à base de résine époxyde

- 30 Un tissu carbone constitué d'une armure satin de 5 de 370 g/m² (réf. G0926, commercialisé par la Société Hexcel Fabrics) est poudré sur ses deux faces avec une résine époxyde (réf. HP03, commercialisée par la Société Hexcel Fabrics) de

granulométrie moyenne voisine de 35 μm , selon la technique standard de poudrage, avec des paramètres de température de fusion et de vitesse également standards, de manière à obtenir un taux de traitement de poudre de $5 \pm 0,5\%$.

5 Exemple n°4 : Préparation de composites et évaluation de leurs propriétés

Des plaques composites sont réalisées par injection de résine époxyde structurale (réf. RTM6, commercialisée par la Société Hexcel Composites) dans un empilement de renforts fibreux selon les exemples 1 à 3, préalablement préformés à 100°C sous pression réduite (2 mbar de vide résiduel).

10 Les pièces composites obtenues ont une épaisseur de 2,2 mm et un taux de fibres en volume de 57 %, ce qui correspond, pour les exemples 1 et 2, à un taux de phosphore rouge de l'ordre de $8 \pm 2\%$ en poids dans la matrice organique finale.

Ces pièces ont été soumises à un test de résistance au feu selon les méthodes de mesure FAR 25-853-a (test de 60s) et FAR 25-853-b (test de 12 s) en vigueur pour 15 les applications aéronautiques et bien connues de l'homme du métier.

Ces pièces ont également été soumises à un test de mesure de résistance au cisaillement interlaminaire ou "ILSS" (de l'anglais Interlaminar Shear Strength) bien connu de l'homme du métier, et décrit dans les normes NF EN ISO 14130, ASTM D2344 ou NF EN 2563. Cette propriété est mesurée à 120°C, après immersion des 20 échantillons à tester pendant 72h dans l'eau bouillante.

Les résultats sont présentés dans le Tableau suivant :

Exemple	Résistance au feu				ILSS (MPa)
	Durée d'inflammation (s)		Longueur détruite (mm)		
	①	②	①	②	
1	0	0	47	10	34
2	0	0,5	57,5	15	35
3 (Comparatif)	22	54	105	55	34

① FAR 25-853-a

② FAR 25-853-b

25 ③ testé à 120°C après 72h d'immersion dans l'eau bouillante

Ces résultats montrent que les renforts fibreux de l'invention permettent de préparer des pièces composites possédant d'excellentes propriétés de résistance de feu, sans détérioration de leurs propriétés mécaniques.

REVENDEICATIONS

1 - Renfort fibreux, notamment pour la réalisation de pièces composites,
5 comprenant un support fibreux traité à cœur ou recouvert au moins partiellement sur l'une de ses faces, par une composition contenant :

- i) un ou plusieurs prépolymères thermodurcissables dont la température de ramollissement est inférieure ou égale à 150°C, de préférence comprise dans la gamme allant de 50 à 100°C, et/ou
- 10 un ou plusieurs polymères thermoplastiques dont la température de transition vitreuse est inférieure à 300°C, de préférence comprise dans la gamme allant de 50 à 200°C, et
- ii) un ou plusieurs composés inorganiques du phosphore, de préférence du phosphore rouge,

15 le taux de traitement du support fibreux par le(s)dit(s) composé(s) inorganique(s) du phosphore étant compris dans la gamme allant de 2 à 20% en poids, de préférence dans la gamme allant de 4 à 12 % en poids, et de préférence encore dans la gamme allant de 6 à 10% en poids.

2 - Renfort fibreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite
20 composition contient :

- de 20 à 60 % en poids de prépolymère(s) thermodurcissable(s) et/ou de polymère(s) thermoplastique(s), et
- de 80 à 40% en poids de composé(s) inorganique(s) du phosphore.

3 - Renfort fibreux selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le
25 support fibreux comprend en outre au moins sur une partie de sa surface un liant présent sous forme de film ou bien sous forme de particules ou de zones discrètes.

4 - Renfort fibreux selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le
ou les prépolymères thermodurcissables est (sont) choisi(s) parmi les résines bismaléimides, les résines cyanates, les résines époxydes, et les mélanges de ces
30 résines.

5- Renfort fibreux selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le
ou les polymères thermoplastiques est (sont) choisi(s) parmi les polyimides, les

polyétherimides, les polyéthersulfones, les polysulfones, les polyéthercétone, les polyétheréthercétone, les polyamides, et les polyamideimides.

6 - Procédé de fabrication d'un renfort fibreux comprenant un support fibreux, comprenant les étapes suivantes :

5 a) préparer un mélange contenant

- 20 à 60 % en poids d'un ou plusieurs prépolymères thermodurcissables dont la température de ramollissement est inférieure ou égale à 150°C, de préférence comprise dans la gamme allant de 50 à 100°C, et/ou d'un ou plusieurs polymères thermoplastiques dont la température de transition vitreuse est inférieure à 300°C, de préférence comprise dans la gamme allant de 50 à 200°C, et
- 80 à 40% en poids d'un ou plusieurs composés inorganiques du phosphore, de préférence de phosphore rouge, et

b) traiter à cœur ou recouvrir au moins partiellement le support fibreux avec le mélange ainsi obtenu.

15 7 – Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que à l'étape a) on utilise le mélange sous une forme pulvérulente, présentant un taux de composé(s) inorganique(s) du phosphore compris dans la gamme allant de 40 à 80% en poids, et en ce qu'à l'étape b) le support fibreux est poudré avec le mélange, qui est ensuite fixé par fusion partielle ou totale de son (ses) constituant(s) organique(s).

20 8 – Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée sous atmosphère inerte.

9 – Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'à l'étape a) on utilise un mélange de prépolymère(s) thermodurcissable(s) et/ou de polymère(s) thermoplastique(s), en émulsion ou en dispersion aqueuse, et de composé(s) inorganique(s) du phosphore en dispersion aqueuse, dans un rapport pondéral de matière active compris dans la gamme allant de 60:40 à 20:80, de préférence dans la gamme allant de 35:65 à 20:80, et en ce qu'à l'étape b) le support fibreux est immergé dans le mélange ou bien enduit au moins partiellement sur au moins une de ses faces par ledit mélange.

30 10 – Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le support fibreux obtenu à l'étape b) est séché puis poudré à l'aide d'un liant.

11 – Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le ou les prépolymères thermodurcissables est (sont) choisi(s) parmi les résines bismaléimides, les résines cyanates, les résines époxydes, et les mélanges de ces résines.

5 **12** - Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que le ou les polymères thermoplastiques est (sont) choisi(s) parmi les polyimides, les polyétherimides, les polyéthersulfones, les polysulfones, les polyéthercétone, les polyétheréthercétone, les polyamides, et les polyamideimides.

10 **13** - Renfort fibreux obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 12.

14 - Empilement de renforts fibreux selon l'une des revendications 1 à 5 ou 13.

15 **15** - Pièce composite, caractérisée en ce qu'elle est obtenue en associant au moins un renfort fibreux selon l'une des revendications 1 à 5 ou 13 ou un empilement selon la revendication 14, à une matrice de résine compatible avec la composition de prépolymère(s) thermodurcissable(s) et/ou de polymère(s) thermoplastique(s), et de composé(s) inorganique(s) du phosphore.

16 – Utilisation d'un renfort fibreux selon l'une des revendications 1 à 5 ou 13, ou d'un empilement selon la revendication 14, comme agent ignifugeant pour la fabrication de pièces composites.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

 26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		70995BFR19 LSA/VF	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 02 327	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) RENFORT FIBREUX UTILE COMME AGENT IGNIFUGEANT, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Cabinet BEAU DE LOMENIE 51, Avenue Jean Jaurès B.P. 7073 69301 LYON CEDEX 07			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CHRISTOU	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	Mauchamp	
	Code postal et ville	38110	SAINT CLAIR DE LA TOUR
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) LYON, le 8 Janvier 2004 Laure SARLIN Conseil en P.I. - N° 02-0502			

THIS PAGE BLANK (USPTO)